



TITLE:

Theoretical Studies of Orbital Interactions
and Reaction Pathways in Organometallic
Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ooisi, Yasuo

CITATION:

Ooisi, Yasuo. Theoretical Studies of Orbital Interactions and Reaction Pathways in Organometallic Compounds. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202319>

RIGHT:

| | |
|-----------|---|
| 氏 名 | おお 石 やす お 生 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学) |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 1630 号 |
| 学位授与の日付 | 平 成 9 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻 | 工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻 |
| 学位論文題目 | Theoretical Studies of Orbital Interactions and Reaction Pathways in Organometallic Compounds (有機金属化合物の軌道相互作用と反応経路に関する理論的研究) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 藤 本 博 教 授 山 邊 時 雄 教 授 植 村 榮 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、自然科学の中でひとつの大きな分野を形成するとともに、工業的にもきわめて重要である遷移金属化学反応について、化合物の構造と反応経路を分子軌道計算と軌道相互作用の考えを用いて考察し、さらに、これらの大きな分子の反応性を予測する新たな方法、リチウムカチオンとクラウンエーテルからなる系を例にしてホスト化合物-金属イオンゲスト間の相互作用について解析した結果をまとめたものであって、序章、本論4章、結語からなっている。

まず序章では、量子化学が金属錯体化学の分野で大きな成功をおさめてきた例として、18/16 電子則、Dewar-Chatt-Duncanson の π -電子逆供与による π 錯体安定化のスキーム、Hoffmann と福井らによる軌道相互作用の方法をあげるとともに、遷移金属錯体を理論的にとり扱う場合の問題点として、金属-炭素結合が多様な結合様式をとり、反応機構、副反応が無数に存在しうること、金属中心と配位子との間の相互作用の強さが配位数、配位様式と対称性、金属 d 軌道のひろがり、配位子の σ -電子供与体としての能力、 π -電子逆供与の強さ、配位子のかさ高さなどの多数の要因に支配されることを指摘している。

第1章では、パラジウム触媒下でのメチレンシクロプロパンとオレフィンとの環化反応とオキサトリメチレンメタンおよびアザトリメチレンメタンとオレフィンとの環化反応について、非経験的分子軌道計算によりその反応機構を調べた結果を述べている。いずれも二つの遷移状態を経て進行する反応であって、メチレンシクロプロパンの反応の第一段ではシクロプロパンが開環して π -アリル型の配位をし、六員環メタラサイクルを与えること、オキサトリメチレンメタンおよびアザトリメチレンメタンの場合にも類似した遷移状態をとることを明らかにしている。さらに、メチレンシクロプロパンの場合には、この中間体から還元的脱離をおこして [3+2] 付加が優先的に起こるのに対し、オキサトリメチレンメタンおよびアザトリメチレンメタンの場合には、まずプロトン移動がおり、続いて還元的脱離をおこして [2+1] 付加することを52個にのぼる反応中間体と遷移状態構造を求めることにより明らかにしている。また、オキサトリメチレンメタンおよびアザトリメチレンメタンがパラジウム金属に η^3 型の配位をするときの安定

構造を軌道相互作用を用いて説明している。

第2章では、遷移金属テトラヒドロホウ酸錯体のモデルとして $(\text{BH}_4)\text{Mn}(\text{CO})_4$ および $(\text{BH}_4)\text{Cu}(\text{PH}_3)_2$ を選び、非経験的分子軌道計算により η^3 , η^2 , η^1 配位に対する安定構造を求めて、両者ともに基底状態において η^2 配位構造をとること、 η^1 配位構造が η^3 配位構造よりも高いエネルギーを有することを明らかにしている。さらに、末端水素と架橋水素との間の水素交換が η^3 配位した遷移状態を経由するが、この構造においては2本の Mn-H あるいは Cu-H 結合が他の一つに比較して弱い非対称構造をとることを明らかにするとともに、軌道相互作用の観点から η^3 遷移状態を経由する水素交換機構の妥当性を検証している。

第3章では、大きな分子の中で特定の反応中心あるいは官能基が示す反応活性を的確に評価することを目的として、反応中心の近傍に局在化した反応軌道の概念を提案している。反応剤の軌道と相互作用する基質分子の軌道を選び、これを基質分子の被占軌道あるいは空軌道空間へ射影するという方法によりその軌道上に最大の振幅を有する反応軌道を導いて、反応中心の局所的電子供与能と電子受容能を見積もることを可能にしている。このようにして定義される反応性の尺度が実験結果ときわめてよい一致を示し、Wacker 法におけるパラジウム錯体の触媒作用などが議論できることを明らかにしている。

第4章では、クラウンエーテル(8-クラウン-4)およびその窒素置換体、イオウ置換体とリチウムカチオンからなる系について非経験的分子軌道計算を行い、その相互作用の特徴を相互作用軌道対の方法により解析している。軌道相互作用には方向性があり、カチオンの位置が孤立電子対からの引力と隣接するメチレン基からの斥力とによってきまることを示している。

最後に、理論化学の目標は期待される化学的、物理的性質を有する化合物を設計し、それをもっとも効率よく合成する方法を予測することであり、とりわけ有機金属化合物の研究は合成反応剤あるいは触媒の開発と深く関わっていること、理論と実験の協力が将来の化学における新しい分野を切り開くうえで不可避であって、精密な量子化学計算とその結果の理論解析が化学および化学工業において重要であると結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機金属化合物の電子構造とその反応経路を精密な分子軌道計算と軌道相互作用の観点から考察し、これらの化合物の反応性の違いを議論する方法の確立を目標に研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1) パラジウム触媒下でのメチレンシクロプロパンとオレフィンとの環化反応とオキサトリメチレンメタンおよびアザトリメチレンメタンとオレフィンとの環化反応において、前者が [3+2] 付加するのに対して後者が [2+1] 付加する理由を非経験的分子軌道計算により明らかにした。とくに、オキサトリメチレンメタンおよびアザトリメチレンメタンの場合には、反応後期でメチレンシクロプロパンの場合に比べてより複雑な過程をたどることを多数の反応中間体と遷移状態を求めることにより明らかにして、反応機構の違いを解明した。

2) 遷移金属テトラヒドロホウ酸錯体においては、テトラヒドロホウ酸配位子が遷移金属に対して η^3 ,

η^2 , η^1 配位し, 末端水素と架橋水素との間で水素交換をおこす理由を $(\text{BH}_4)\text{Mn}(\text{CO})_4$ および $(\text{BH}_4)\text{Cu}(\text{PH}_3)_2$ をモデルとする非経験的分子軌道計算と軌道相互作用により明らかにした。

3) 反応剤の軌道と相互作用する基質分子の軌道を被占軌道あるいは空軌道空間へ射影することにより, 反応中心の局所的電子供与能と電子受容能を見積もることを可能にし, 従来の理論ではとり扱いが困難であった大きな分子の反応性の違いや遷移金属錯体の触媒作用などが議論できる新しい理論指数を提案した。

4) リチウムカチオンとクラウンエーテルからなる系について局在化した軌道対の方法を用いて理論的に解析し, その相互作用の特徴を明らかにした。

以上, 要するに本論文は, 有機反応剤あるいは触媒として有用な有機金属化合物の構造とその反応経路を解析する方法を示し, 反応性を予測する新しい指数を提案したもので, 学術上, 實際上寄与するところが少なくない。よって, 本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また, 平成9年2月21日, 論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果, 合格と認めた。